

Die Additionsfähigkeit der Ni–C- σ -Bindung in **1** gegenüber CC-Mehrachbindungssystemen ist ebenfalls schon bei 20°C sehr ausgeprägt. So wird nach Zugabe von Allen zu einer THF-Lösung von **1** durch Insertion der η^3 -Allylkomplex **4** gebildet [95%; Fp = 82°C (Zers.); IR (KBr): $\nu = 1635$ (C=O), 3130 cm $^{-1}$ (N–H)]. **4** lässt sich zu *N,N*-Diethylmethacrylsäureamid (67%) protonieren und ergibt nach Zugabe von Et₂NH und CO (1 bar) das Aminoamid Et₂NCO–C(=CH₂)–CH₂NEt₂ (69%), das auch bei der direkten Umsetzung von NiI₂ mit Allen, Et₂NH und mehr als zwei Moläquivalenten CO erhalten wird^[4].

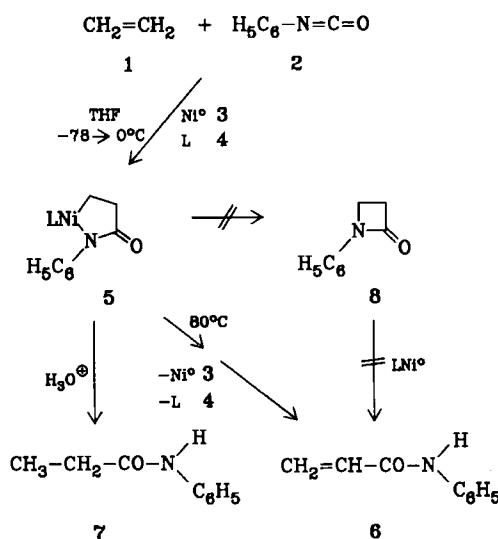
Mit Diphenylacetylen reagiert **1** unter 1,2-Addition zum ockerfarbenen Vinylkomplex **6** [75%; Fp = 102°C (Zers.); IR (KBr) $\nu = 1560$ (C=O), 3160 cm $^{-1}$ (N–H)]. **6** liefert bei der Protonolyse *cis*-*N,N*-Diethyl-2-phenylzimtsäureamid (62%) und nach Zugabe von Et₂NH mit CO (1 bar, 20°C) das *N,N,N',N'*-Tetraethyldiphenylmaleinsäurediamid (68%)^[5]. Mit einem einzähnigen Phosphan wie Et₃P setzt sich **1** rasch unter Ligandenaustausch zum inaktiven Carbamoylnickel-Komplex **5** (96%) um^[3].

Eingegangen am 5. September,
in veränderter Fassung am 28. Oktober 1984 [Z 982]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] a) H. Hoberg, H. J. Riegel, *J. Organomet. Chem.* 236 (1982) C53; b) *ibid.* 241 (1983) 245; c) H. Hoberg, F. J. Fañanás, *ibid.* 262 (1984) C24.
- [2] a) H. Hoberg, F. J. Fañanás, H. J. Riegel, *J. Organomet. Chem.* 254 (1983) 267; b) H. J. Riegel, H. Hoberg, *ibid.* 260 (1984) 121.
- [3] H. Hoberg, F. J. Fañanás, K. Angermann, C. Krüger, M. J. Romao, *J. Organomet. Chem.* 281 (1985) 379.
- [4] F. J. Fañanás, H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.* 275 (1984) 249.
- [5] F. J. Fañanás, H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.* 277 (1984) 135.

erhitzt, so kann nach hydrolytischer Aufarbeitung das Acrylsäureanilid **6** in 90% Ausbeute (bezogen auf **3**) isoliert werden.

Das Acrylsäureanilid **6** wird schon beim Erhitzen und nicht erst bei der Hydrolyse freigesetzt, so daß die Basisreaktion einer Katalyse vorliegt. Das IR-Spektrum der erhitzten Reaktionslösung zeigt schon die typischen Banden von **6**, und die Sublimation des von leichtflüchtigen Bestandteilen befreiten, zähflüssigen Reaktionsproduktes bei ca. 60°C und 10⁻⁶ bar liefert ebenfalls **6** (45%). **6** entsteht vermutlich über einen Azanickelacyclopentanon **5**^[9], das durch Zugabe von *n*-Pantan zu der kalten (–10°C), noch nicht auf 80°C erhitzten Reaktionslösung in 92% Ausbeute^[10] ausgefällt werden kann. Die Hydrolyse von **5** ergibt erwartungsgemäß Propionsäureanilid **7** (83%).



CC-Verknüpfung von Alkenen mit Isocyanaten an Ni⁰-Komplexen – eine neue Synthese von Acrylsäureamiden

Von Heinz Hoberg*, Klaus Sümmermann und Armin Milchereit

Professor Günther Wilke zum 60. Geburtstag gewidmet

Acrylsäurederivate werden Ni-katalysiert durch Umsetzung von Ethin mit Kohlenmonoxid und Wasser, Alkoholen oder Aminen hergestellt^[1]. Reaktive Alkene wie Enamine können mit Isocyanaten auch unter Erhalt der CC-Doppelbindung reagieren^[2]. Wir berichten hier über die Synthese von Acrylsäureanilid aus Ethen und Phenylisocyanat an Nickel(0)-Komplexen.

Isocyanate reagieren mit Mehrfachbindungssystemen wie C≡C^[3], C=C^[4], C=N^[5] und C=O^[6] an Nickel(0)-Komplexen unter 1:1-Verknüpfung zu Nickelafünfring-Verbindungen, die Zwischenstufen in Katalysezyklen sind^[7]. Die Umsetzung von Ethen **1** mit Phenylisocyanat **2** an Ni⁰-Komplexen **3**^[8] unter Zusatz eines basischen, sterisch anspruchsvollen, einzähnigen Liganden **L** wie (cyclo-C₆H₁₁)₃P **4** führt nun zu einer CC-Verknüpfung; werden **2**, **3** und **4** (Molverhältnis 5:1:1) in Gegenwart von Ethen **1** (1 bar) in Tetrahydrofuran (THF) bei –78°C in einem Autoklaven vermischt und dann innerhalb von 20 h auf 0°C erwärmt sowie schließlich noch 2 h auf 80°C

Für die Bildung von **6** schlagen wir daher folgenden Reaktionsweg vor: Zunächst wird **1** mit **2** bei tiefer Temperatur an LNi⁰ zu **5** verknüpft. Beim Erhitzen treten β-H-Abspaltung und reduktive Eliminierung zu **6** ein. Ein Weg über das β-Lactam **8** (**5** → **8** → **6**) lässt sich ausschließen, da das auf unabhängigem Wege hergestellte **8** an LNi⁰ nicht zu **6** isomerisiert.

Die formale Addition einer vinylichen C–H-Bindung von Ethen an die CN-Doppelbindung des Isocyanates ist die erste metallinduzierte Synthese eines Acrylsäurederivates aus einem nichtaktivierten Alken und einem Isocyanat.

Eingegangen am 22. November 1984 [Z 1082]

- [1] N. von Kutepow in *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*. Bd. 7, 4. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1974, S. 80.
- [2] R. Richter, H. Ulrich in S. Patai: *The chemistry of cyanates and their thio derivatives. Part 2*, Wiley, New York 1977, S. 688.
- [3] H. Hoberg, B. W. Oster, *J. Organomet. Chem.* 234 (1982) C35.
- [4] H. Hoberg, K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.* 275 (1984) 239; H. Hoberg, K. Sümmermann, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [5] H. Hoberg, K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) 383.
- [6] H. Hoberg, K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.* 264 (1984) 379.
- [7] H. Hoberg, K. Sümmermann, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1032.
- [8] Ni⁰: z. B. (cdt)Ni mit cdt = 1,5,9-Cyclododecatrien oder (cod)₂Ni mit cod = 1,5-Cyclooctadien.
- [9] Metallacyclen vom Typ **5** sind auch durch oxidative Addition von Acrylsäureamiden an LNi⁰ zugänglich: T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7448.
- [10] Von **5** wurde eine korrekte Elementaranalyse (C, H, N, Ni, P) erhalten: Fp = 170°C (Zers.); IR (KBr): $\nu = 1510$ cm $^{-1}$ (C=O); MS: kein Molekülpeak, nur Fragment-Ionen.

[*] Prof. Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. K. Sümmermann, A. Milchereit
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1